Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie
und Pharmazie der Universität Leipzig.

Zur Untersuchung von offizinellem Copaivabalsam.

Von Ernst Deußen.

(Eingegangen den 23. X. 1914.)

Verfälschungen von Copaivabalsam kommen im Handel recht häufig vor; Angaben hierüber finden sich nur spärlich und sind so kurz abgefaßt, daß der Analytiker eine Nutzenanwendung hieraus kaum ziehen kann. Da die Methoden zum Nachweise von solchen Verfälschungen in Deutschland nur wenig bekannt geworden sind, so will ich in vorliegender Arbeit die Mittel und die Wege im einzelnen angeben, durch welche es für den einigermaßen geübten Analytiker in den meisten Fällen möglich sein wird zu entscheiden, ob ein Copaivabalsam den Anforderungen auf Reinheit genügt. Von den südamerikanischen Balsamsorten kommt hier nur der Maracaibobalsam des Deutschen Arzneibuchs, Ausgabe 5 (D. A.-B. 5) in Betracht.

Der von mir eingeschlagene Untersuchungsgang ist folgender:

Zur Orientierung wird die Löslichkeit des Balsams in Chloroform und absolutem Alkohol (und Petroläther) bestimmt, hierauf das spezifische Gewicht und der Verdampfungsrückstand bei 100°; das Nähere über die Gewinnung dieses Rückstands s. w. u. ^{Anm.} Der wichtigste Abschnitt der ganzen Untersuchung ist die Abscheidung des flüchtigen Oeles. Hierzu benötigt man 30—100 g Balsam, in einigen Fällen noch mehr.

Man unterwirft zu dem Zwecke den Balsam der Wasserdampfdestillation. Notwendig ist es, das flüchtige Oel des Balsams bis auf ganz geringe Mengen mit Wasserdampf überzutreiben (Aufvangen einer Probe des Destillats in einem Reagenzglas!). Für die Destillation von 40 g Balsam werden etwa 5 Stunden erforderlich sein.

Man sammelt das Oel in einem Scheidetrichter, läßt absetzen, trennt das Oel vom Wasser und trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat; man filtriert das Oel. Um an Material zu sparen, kann man

Anmerkung. Die Bestimmung der Säure- und der Verseifungszahl hat nur untergeordnete Bedeutung.

anhaftendes Oel mit etwas Aether herauslösen. Man bestimmt dann die optische Drehung (α) des unverdünnten Oeles und berechnet, wie es auch im folgenden geschehen ist, den α -Wert auf 10 cm-Rohrlänge. Der Wert schwankt bei reinem Produkt innerhalb geringer Grenzen. Nachstehende Tabelle¹⁾ wird sich für den Gebrauch als zweckdienlich erweisen. Das von verschiedenen Forschern aus Maracaibobalsam abgeschiedene flüchtige Oel zeigte folgendes spezifische Gewicht und folgende optische Drehung:

	d_{15}^0	α_{10}^0 cm
Evans (1908)	—	— 2,53 bis — 9,83°
Evans (1910)	0,900—0,903 _{15,50}	— 6° bis — 8°
Caesar & Loretz (1912)	—	— 4,80°
Deußen u. Eger (1912)	0,9037	— 3,87°
Parry (1912)	—	— 10,67° bis — 14°
Gildemeister (1913)	0,900—0,905	— 2,5° bis — 12°

Die Grenzwerte für α liegen demnach zwischen — 2,5° und — 14°. Ob die von Parry angegebene Höchstzahl — 14° für unverfälschte, normale Maracaibobalsamöle zutrifft, läßt sich zurzeit leider nicht entscheiden. Ohne Zweifel sind solche Maracaibobalsame verdächtig, deren flüchtiges Oel eine höhere Linksdrehung als $\alpha = -14^\circ$ aufweisen; als sicher verfälscht sind solche Balsame zu bezeichnen, deren flüchtige Oele mehr oder weniger nach rechts drehen. Obige Zahlen für d und α beziehen sich übrigens auf frischdestillierte Oele; Mono- wie Sesquiterpene verharzen bekanntlich leicht beim Stehen an der Luft.

Das optische Drehungsvermögen des flüchtigen Oeles zu bestimmen, dürfte in vielen Fällen ausreichend sein, um sich über die Reinheit eines Copaivabalsams Gewißheit zu verschaffen. In bestimmten Fällen ist es angebracht, die Turner'sche Farb-reaktion in der von Deußen-Eger angegebenen Modifikation auszuführen und bei einem unsicheren Ausfalle dieser Reaktion das flüchtige Oel durch fraktionierte Vakuumdestillation in 3 oder mehrere Anteile — je nach der Menge des verfügbaren Oeles — zu zerlegen. Hat man das Oel in Fraktionen zerlegt, so stellt man nicht nur mit diesen die Turner'sche Reaktion an, sondern auch mit dem Rückstande im Vakuumkolben. An dieser Stelle möge nun einiges über die Ausführung der Turner'schen Reaktion²⁾ mitgeteilt werden:

¹⁾ Vergl. Deußen, Copaivabalsame und ihre Verfälschung, Leipzig 1914. C. F. Winter'scher Verlag. S. 23.

²⁾ Deußen und Eger, Zur Kenntnis der Copaivabalsamöle Chem.-Ztg. 1912, S. 561; ferner Deußen, Copaivabalsame usw. S. 72.

Man benutzt hierzu das flüchtige Oel des Copaivabalsams und nicht den Balsam. Das Mengenverhältnis von 3 ccm Essigsäure (= Eisessig) und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, wie es das D. A.-B. 5 angibt, halte man annähernd ein. Man nehme eine Pipette zum Einfüllen der Schwefelsäure, damit an der oberen Innenwand des Reagenzglases (von 2 cm lichter Weite) nichts von der Säure haften bleibt. Ferner verlasse man sich nicht auf den Ausfall nur einer Turner'schen Reaktion, sondern stelle jedesmal zwei an, welche im Farbenton und in der Farbenstärke sich gleichen müssen. Tritt die Kirschrot-(Violett-)Färbung innerhalb von 5 Minuten deutlich ein, so ist dieses Ergebnis als ein für die Praxis genügender Beweis für die Anwesenheit von Gurjunbalsamöl anzusehen. Im anderen Falle ändere man die Versuchsbedingungen in der Weise ab, daß man statt 1 Tropfens Oel 2 nimmt und zu der essigsäuren Lösung 2—3 Tropfen der frisch bereiteten 1%igen Natriumnitritlösung gibt.

Nach den hier angegebenen Gesichtspunkten habe ich 12 Proben officinellen Copaivabalsams, die aus dem Kleinhandel bezogen waren, untersucht. In der nachstehenden Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt. Zum besseren Verständnisse der Tabelle sei noch folgendes angeführt:

Um einen kleinen Einblick in das optische Verhalten des Harzrückstandes der untersuchten Copaivabalsame zu erhalten, habe ich durch dreistündiges Erhitzen des Balsams auf siedendem Wasserbade das Harz abgeschieden, dieses in Chloroform gelöst und dann die optische Drehung der Chloroformlösung bestimmt; durch Umrechnung von α auf 100 g Harzsubstanz wurde das optische Drehungsvermögen ermittelt. Diese Werte haben nur orientierende Bedeutung. In den Geschäftsberichten von J. D. Riedel von 1914, S. 47, steht, daß die Bestimmung des Harzgehaltes zweckmäßig derart geschehen soll, daß man von dem Balsam 1 g und nicht mehr in einem Porzellanschälchen bei 100—105° im Trockenschränke so lange erwärmt, bis das Gewicht nicht mehr wesentlich, d. i. etwa 0,01 g abnimmt; dreistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, wie das D. A.-B. 5 vorschreibe, sei ungenau und genüge gewöhnlich nicht. Ueber diesen Punkt gibt ferner der Kommentar zum D. A.-B. 5 von Anselmino-Gilg (Berlin 1911) S. 278 an, daß die vorgeschriebene Menge von 1 g Balsam etwas reichlich sei; für den Zweck verwende man am besten Porzellanschälchen mit flachem Boden.

Die von J. D. Riedel und von Anselmino-Gilg gemachten Angaben beruhen auf ganz richtigen Beobachtungen.

Mit der Temperatur des siedenden Wasserbades und mit dreistündigem Erhitzen des Balsams kommt man aus, sofern man eine geräumige Krystallisierschale (Durchmesser = 7—10 cm) mit gerader Bodenfläche benutzt; der Balsam muß in gleichmäßig dünner Schicht ausgebreitet sein, denn sonst tritt der Fall ein, daß nach dreistündigem Erhitzen des Balsams das zurückbleibende Harz stellenweise eine etwas schmierige Beschaffenheit zeigt, und dies kann einen Gehalt an fetten Oelen u. a. m. vortäuschen. Eine genauere Ausdrucksweise des D. A.-B. 5 wäre hier am Platze gewesen.

Tabelle mit den Untersuchungsergebnissen ^{Anm.:} No. 1—7 Copaivabalsam in Gelatine kapseln, No. 8—12 Copaivabalsam in loser Form.

Nach den erhaltenen Untersuchungsergebnissen können wir die Balsame in 3 Rubriken einteilen; in die erste gehören No. 1, 2, 3, 4, 5, 7 und 12, in die zweite No. 6, 10 und 11 und in die dritte No. 8 und 9.

Die erste Rubrik (No. 1, 2, 3, 4, 5, 7 und 12) umfaßt diejenigen Balsame, welche Gurjunbalsam (oder Gurjunbalsamöl) enthalten; No. 7 und 12 kennzeichnen sich ohne weiteres als reine Gurjunbalsame. Einen derartig stark nach links drehenden Gurjunbalsam beschreiben Schimmel & Co. in ihren „Berichten“ von 1913 (I, 61); das flüchtige Oel drehte 99,67° nach links. Die Verfälschung des Balsams No. 7 machte sich schon durch seine äußere Beschaffenheit bemerkbar; Aussehen und Geruch waren anormal. Dieser Balsam sowohl wie der No. 12 gaben die Turner'sche Reaktion des D. A.-B. 5 deutlich und kräftig. Nur bei diesen beiden Balsamproben versagte die Farbreaktion, wie sie das D. A.-B. 5 angibt, nicht, also wohlgemerkt nur bei ganz groben, plumpen Verfälschungen, wo der südamerikanische Copaivabalsam durch den medizinisch bedenklichen, billigen Gurjunbalsam ersetzt war. — Bezüglich des Drehungsvermögens von Gurjunölen mag darauf aufmerksam gemacht werden, daß im Handel neben linksdrehenden Oelen auch rechtsdrehende vorkommen, wie No. 1 und 2 zeigen.

In der zweiten Rubrik (No. 6, 10 und 11) sind die Balsame aufgeführt, welche wegen Rechtsdrehung des flüchtigen Oeles als verfälscht zu bezeichnen sind; ob ein Zusatz von afrikanischem

Anmerkung. Nach J. D. Riedel's Angaben (Geschäftsbericht 1914, Anhang) ändert sich die Dichte des Balsams bei Temperaturunterschieden von je 2° C. um 0,001; nach diesem Temperaturkoeffizienten sind die Werte für die Dichte α der untersuchten Balsame auf 15° C. umgerechnet worden.

No.	Gang der Untersuchung	Dichte (d) des Balsams bei 15° C.	Optische Drehung α_{10}^{cm} flüchtiges Öel	Drehung [α] auf 100° bei Harr- richtsinn	Bemerkungen
1	<p>Braungelber Balsam, schwach fluoreszierend, löslich in Chloroform und mit ganz schwacher Trübung in absolutem Alkohol.</p> <p>Flüchtiges Öel von gelber Farbe, fraktioniert destilliert:</p> <p>Turner's Reaktion (nach Deußen-Eger):</p> <p>1. Frakt. 143—145,5°, 24,5 mm D., $\alpha = +0,10^\circ$; schwach positiv</p> <p>2. Frakt. 145—159,0°, 24,5 mm D., $\alpha = +16,0^\circ$; deutlich positiv</p> <p>Destillationsrückstand negativ</p> <p>Ausgangsbalsam (nach D. A.-B. 5) bräunlichgelb m. rötl. Schimmer</p>	0,991	+ 13,50°	+ 12,5°	Balsam mit Geruchöl verfälscht
2	<p>Gelbbrauner Balsam, schwach fluoreszierend, löslich in Chloroform und unter Abscheidung weißer Flocken in absolutem Alkohol, trübe löslich in Eisessig</p> <p>Flüchtiges Öel von gelber Farbe, fraktioniert destilliert:</p> <p>Turner's Reaktion (nach D.-E.):</p> <p>1. Frakt. 134—141°, 17 mm D., $\alpha = -2,75^\circ$; negativ</p> <p>2. Frakt. 143—150°, 17 mm D., $\alpha = +5^\circ$; unendlich positiv</p> <p>Destillationsrückstand deutlich positiv</p> <p>Ausgangsbalsam (nach D. A.-B. 5) bräunlich, trübe</p>	0,987	+ 0,20°	+ 25°	Balsam mit Geruchöl verfälscht
3	<p>Braungelber Balsam, schwach fluoreszierend, löslich in Chloroform, absolutem Alkohol und Eisessig.</p> <p>Flüchtiges Öel von gelber Farbe, gab unendlich Turner's Reaktion; Öel fraktioniert destilliert:</p> <p>Turner's Reaktion (nach D.-E.):</p> <p>1. Frakt. 143—144°, 23,5 mm D., $\alpha = -11^\circ$; negativ</p> <p>2. Frakt. 144—148°, 23,5 mm D., $\alpha = -10,5^\circ$; negativ</p> <p>3. Frakt. 148—155°, 23,5 mm D., $\alpha = -8,40^\circ$; positiv (schwach aber deutlich)</p> <p>Destillationsrückstand negativ</p> <p>Ausgangsbalsam (nach D. A.-B. 5) grünlichgelb</p>	0,997	— 7,10°	+ 72°	Balsam mit geringen Mengen Geruchöl verfälscht

No.	Gang der Untersuchung	Dichte (d) des Balsams bei 15° C.	Optische Drehung		Bemerkungen
			$\alpha_{D, 10}$ cm flüchtiges Öl	$[\alpha]$ auf 100% bei Harr- rückstand	
4	Hellbraungelber Balsam, schwach fluoreszierend, löslich in Chloroform und absolutem Alkohol. Flüchtiges Öl von gelblicher Farbe, fraktioniert destilliert: Turner's Reaktion (nach Deußen-Eger): 1. Frakt. 138—141°, 19 mm D., $\alpha = -17,29$; stark positiv 2. Frakt. 141—147°, 19 mm D., $\alpha = -7,25$; stark positiv Destillationsrückstand negativ Ausgangsbalsam (nach D. A.-B. 5) braunrot	1,000	— 8,90°	+ 50°	Balsam mit Linkdrehendem Geruch stark verfälscht
5	Braungelber Balsam von eigenartigem Geruche, schwach fluoreszierend, löslich in Chloroform und absolutem Alkohol. Flüchtiges Öl fast farblos, in 10 cm-Schicht gelb, fraktioniert destilliert: Turner's Reaktion (nach D.-E.): 1. Frakt. 141—143°, 23 mm D., $\alpha = -11,50$; deutlich positiv 2. Frakt. 144—157°, 23 mm D., $\alpha = -8,50$; deutlich positiv Destillationsrückstand ? Ausgangsbalsam (nach D. A.-B. 5) Mischfarbe von Braun und Grau	0,997	— 8,30°	+ 25°	Balsam mit Linkdrehendem Geruch verfälscht
6	Gelbbrauner Balsam, grünlich fluoreszierend, löslich in Chloroform und absolutem Alkohol. Flüchtiges Öl gelblich, in 10 cm-Schicht gelb: Turner's Reaktion (nach Deußen-Eger): negativ, nur kirschroter Ring über H_2SO_4 " " (nach D. A.-B. 5) bräunlichgelb	1,005	+ 2,50°	+ 33°	Balsam ver- fälscht; ob mit sog. afrik. Copaivabalsam ist unent- schieden ge- schieden worden

No.	Gang der Untersuchung	Dichte (d) des Balsams bei 15° C.	Optische Drehung		Bemerkungen
			α_{10}^{cm} flüchtiges Öl	$[\alpha]$ auf 100 g. bei Harr- rückstand	
7	<p>Dunkelrotbrauner Balsam, grünlich fluoreszierend, in dünner Schicht schillernd in Regenbogenfarben; Geruch nach Copaivabalsam nicht vorhanden, löslich in Chloroform und absolutem Alkohol.</p> <p>Flüchtiges Öl von zitronengelber Farbe trübte sich mit Aether, wurde fraktioniert destilliert (beide Fraktionen stark gelb):</p> <p>Turner's Reaktion (nach Deußen-Eger):</p> <p>1. Frakt. 143—143½°, 23 mm D., $\alpha = -100,5^{\circ}$; sehr stark positiv</p> <p>2. Frakt. 143—151°, 23 mm D., $\alpha = -69^{\circ}$; sehr stark positiv</p> <p>Destillationsrückstand sehr stark positiv</p> <p>Ausgangsbalsam (nach D. A.-B. 5) violettrot positiv</p>	1,003	- 101,5°	+ 10°	Balsam besteht ausschließlich aus linksdrehendem Guajanbalsam
8	<p>Gelbbrauner Balsam (15 g), grün fluoreszierend, löslich in Chloroform, schwach trübe löslich in absolutem Alkohol und in Eisessig.</p> <p>Flüchtiges Öl (4 g), farblos, fraktioniert destilliert:</p> <p>Turner's Reaktion (nach D.-E.):</p> <p>1. Frakt. 132—135°, 16,5 mm D., $\alpha = -10,8^{\circ}$; undeutlich positiv</p> <p>2. Frakt. 135—138°, 16,5 mm D., $\alpha = -7^{\circ}$; undeutlich positiv</p> <p>Ausgangsbalsam (nach D. A.-B. 5) trübe bräunlichgelb</p>	0,990	- 9,20°	+ 25°	Reinheit des Balsams ist durch Untersuchung eines größeren Quantums (etwa 50 g) sicher zu stellen
9	<p>Braungelber Balsam (15 g), schwach fluoreszierend, löslich in Chloroform und absolutem Alkohol, schwach trübe löslich in Eisessig.</p> <p>Flüchtiges Öl (2,5 g), farblos, fraktioniert destilliert:</p> <p>Turner's Reaktion (nach D.-E.):</p> <p>1. Frakt. 137—140°, 20 mm D. undeutlich positiv</p> <p>2. Frakt. 140—145°, 20 mm D. schwache Kirschrothfärbung</p> <p>Destillationsrückstand negativ</p> <p>Ausgangsbalsam (nach D. A.-B. 5) schwach bräunlichgelb</p>	0,991	- 16,2°	+ 19°	Reinheit des Balsams ist durch Untersuchung eines größeren Quantums (etwa 50 g) sicher zu stellen; Balsam verdächtig

No.	Gang der Untersuchung	Dichte (d) des Balsams bei 15° C.	Optische Drehung $[\alpha]_{D}^{20}$ auf 10 cm flüchtiges Öel	Bemerkungen
10	<p>Braungelber Balsam mit schwacher Opaleszenz, schwach fluoreszierend, löslich in Chloroform, unter Abscheidung von Flöckchen in absolutem Alkohol, schwach trübe löslich in Eisessig.</p> <p>Flüchtiges Öl farblos, in 10 cm-Schicht gelblich:</p> <p>Turner's Reaktion (nach Deußen-Eger): violetter Ring über H_2SO_4</p> <p>" " (nach D. A.-B. 5) schwach braungelb mit grünlichem Schimmer, trübe</p>	0,984	+ 6,50°	Wegen Rechtsdrehung des flüchtigen Oeles als verfälscht zu bezeichnen
11	<p>Brauner Balsam, schwach fluoreszierend, von eigenartigem Geruche, löslich in Chloroform und absolutem Alkohol, schwach trübe löslich in Eisessig.</p> <p>Flüchtiges Öl:</p> <p>Turner's Reaktion (nach Deußen-Eger): schwach positiv</p> <p>" " (nach D. A.-B. 5) bräunlich mit schwach rotem Schimmer</p>	0,991	+ 6°	Wegen Rechtsdrehung des flüchtigen Oeles als verfälscht zu bezeichnen
12	<p>Braungelber Balsam von eigenartigem Geruche, der nur wenig an Copaivabalsam erinnert.</p> <p>Flüchtiges Öl von gelber Farbe, im Vakuum destilliert:</p> <p>Turner's Reaktion (nach D.-E.):</p> <p>Siedepunkt 143—145° (ca.), 25 mm stark positiv</p> <p>Destillationsrückstand positiv</p> <p>Ausgangsbalsam (nach D. A.-B. 5) stark positiv</p>	—	— 75,5°	Besteht ausschließlich aus linksdrehendem Gurjunbalsam

Balsam (= Illurinbalsam) oder von Gurjunbalsam (vergl. No. 11) stattgefunden hat, habe ich nicht näher untersucht, und zwar lediglich aus dem Grunde, weil der polarimetrische Befund für die Praxis durchaus genügt, die genannten Balsame als verfälscht zu erklären. Will man ermitteln, ob ein solcher Balsam (vergl. No. 6 und 10) Illurinbalsam enthält, so zerlegt man das flüchtige Oel in etwa 4 Fraktionen und bestimmt deren Drehungsvermögen; man wird eine mehr oder minder starke Rechtsdrehung bei einigen Fraktionen beobachten. Das Illurinöl gibt bei der einfachen, nicht wiederholten fraktionierten Destillation nur rechtsdrehende Anteile. Nähere Angaben lassen sich nicht machen, da bis jetzt nicht bekannt ist, wie das optische Verhalten bei Gemischen von Maracaiboölen und Illurinölen ist. Eine sichere Entscheidung läßt sich nur dann herbeiführen, wenn ein Ersatz (Substitution) des officinellen Copaivabalsams durch Illurinbalsam stattgefunden hat. In solchen Fällen wird man bei der fraktionierten Destillation Anteile erhalten, die 30—40° nach rechts drehen und annäherungsweise 40% Cadinen-dihydrochlorid, $C_{15}H_{24} \cdot 2 HCl$, liefern.

Rubrik drei (Balsam No. 8 und 9). Wie aus der letzten Spalte der Tabelle zu ersehen ist, habe ich die Frage, ob die beiden Balsame verfälscht sind, unentschieden gelassen. Die verfügbaren Mengen Oel waren zu gering; im Ernstfalle nimmt man etwa 50 g oder auch mehr Balsam in Arbeit und verfährt mit dem Oele folgendermaßen: Man ermittelt zunächst die Ausbeute an Nitrocaryophyllen (bei Maracaiboölen = 5—8%, bei Paraölen, nicht officinell, = 14—16%). Das Oel wird darauf in 3—4 oder mehr Fraktionen zerlegt; man bestimmt deren optisches Drehungsvermögen. Ueber das Drehungsvermögen reiner Maracaiboöle liegen bis jetzt nur Angaben vor von E. J. P a r r y und von D e u ß e n und E g e r (vergl. D e u ß e n, Copaivabalsame usw., Leipzig 1914, S. 26). Der Verlauf der α -Werte bei den einzelnen Fraktionen ist hiernach folgender:

P a r r y	D e u ß e n - E g e r
(Ausgangsöl = — 10,67°)	(Ausgangsöl = — 3,87°)
1. Fr. — 12,33°	— 6,15°
2. „ — 11,17°	— 5,65°
3. „ — 9,25°	— 3,50°
4. „ — 9,33°	+ 1,50°
5. „ — 10,0°	
6. „ — 10,17°	
7. „ — 10,20°	
8. „ — 10,50°	
9. „ — 11,33°	
10. „ — 12,0°	

Wie man sieht, herrscht zurzeit noch nicht genügende Sicherheit, um feinere Unterschiede wie Verschnitte von officinellem Maracaibobalsam mit Parabalsam durch fraktionierte Vakuumdestillation zu erkennen.

Schlußfolgerungen.

Die Turner'sche Farbreaktion versagt in der Fassung, wie sie das D. A.-B. 5 vorschreibt, in den allermeisten Fällen; sie fiel positiv aus nur bei den Balsammustern No. 7 und 12, dagegen negativ bei No. 1, 2, 3, 4, 5 und 11. Daß die Probe bei No. 7 und 12 sich deutlich positiv zeigte, hat seinen Grund darin, daß diese Muster aus weiter nichts anderem bestanden als aus Gurjunbalsam (fälschlich und irreführenderweise ostindischer Copaivabalsam genannt). Die Turner'sche Reaktion des D. A.-B. 5 weist mithin nur die allergrößten Verfälschungen nach. Deswegen ist die Forderung zu stellen, daß diese Farbreaktion mit dem abgeschiedenen flüchtigen Oele des Balsams und in der von Deußen-Eger angegebenen Aenderung auszuführen ist: also unter Benutzung einer 1%igen Natriumnitritlösung und unter Einhaltung der auf 5 Minuten festgesetzten Dauer der Reaktion (vergl. hierzu Deußen, Copaivabalsame usw., Leipzig 1914, S. 74); ferner sind jedesmal mindestens zwei Versuche anzustellen, welche im Farbenton gleich sein müssen.

Aus den von mir angeführten Untersuchungsbeispielen ersieht man weiter, daß in den Fällen No. 6, 10 und 11 die Polarisierung des flüchtigen Oeles zum Ziele führte, während diese Bestimmungsmethode bei No. 1, 2, 7, 10, 11 und 12 die Turner'sche Farbreaktion vorteilhaft ergänzte. Daß fraktionierte Destillation des flüchtigen Oeles hier und da gutes leistet, zeigt No. 3, wo durch Zerlegen des Oeles in 3 Fraktionen erst die Turner'sche Reaktion deutlich ausfiel.

Damit das Kapitel des D. A.-B. 5 über den Copaivabalsam eine für die Praxis wirklich brauchbare Fassung bekommt, ist zu fordern, daß das abgeschiedene flüchtige Oel auch polarisiert werde.

Wären bei meinen Untersuchungen allein die Arzneibuchvorschriften für mich maßgebend gewesen, so hätte ich von den 12 Balsamsorten nur 2 (No. 7 und 12) als verfälscht bezeichnen können, 8 (No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10 und 11) hätte ich unbeanstandet lassen müssen. Hieraus ergibt sich zur Genüge die Unzulänglichkeit der amtlichen Vorschrift. Die Zahl der verfälschten Balsame beläuft sich bei meinen Untersuchungen auf 83%. Welche Schädigungen nach dem Einnehmen von solchen verfälschten Balsamen für den Patienten entstehen, zeigen die neueren Arbeiten von W. Fischer

und E. Portner¹⁾: es traten scharlachähnliche Exantheme am ganzen Körper mit Ausnahme des Gesichts auf.

Wird die unzulängliche Arzneibuchvorschrift nicht bald abgeändert, so ist sicher zu erwarten, daß der wohlfeile südamerikanische Copaivabalsam auf dem therapeutischen Gebiete vollständig von den teureren Präparaten des ostindischen Sandelholzöles verdrängt wird, was durchaus nicht im Interesse der weniger bemittelten Bevölkerung und der augenblicklichen und künftigen wirtschaftlichen Lage ist.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium
der Universität Tübingen.

Ueber Eisenverbindungen der Phenole. VII²⁾.

Ueber

Verbindungen des Eugenols und Vanillins mit Eisen.

Von R. F. Weinland und Hermann Neff.

(Eingegangen den 19. X. 1914.)

In den vorhergehenden Abhandlungen wurden Verbindungen des dreiwertigen Eisens mit Brenzcatechin, Guajacol, Salicylsäuremethylester und Alizarin beschrieben. Alle diese Phenole bilden mit Eisen komplexe Anionen, das heißt Säuren, von denen sich Alkalisalze darstellen ließen. Es seien die folgenden von diesen erwähnt:

¹⁾ Deutsche mediz. Wochenschr. 1913, S. 850 u. 1047.

²⁾ Siehe die früheren Abhandlungen: I. Ber. d. d. chem. Ges. 45, 148. 1912. — II. Ebenda 45, 1113. 1912. — III. Ebenda 45, 2498. 1912. — IV. Ebenda 46, 874. 1913. — V. Ann. Chem. 400, 219. 1913. — VI. Ber. d. d. chem. Ges. 47, 977. 1914.